

09. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

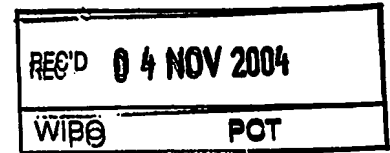
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 2 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 3 0 4 8 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 3 0 4 8 5]

出 願 人 株式会社ユアサコーポレーション
Applicant(s):

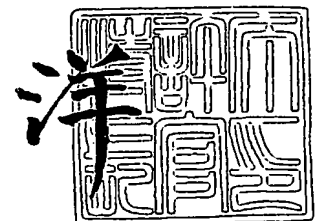


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【審類名】 特許願
【整理番号】 P02199
【提出日】 平成15年 9月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/50
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 遠藤 大輔
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 藤井 明博
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 塩崎 竜二
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサ コ
 ーポレーション 内
 【氏名】 温田 敏之
【特許出願人】
 【識別番号】 000006688
 【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
 【代表者】 大坪愛雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 035172
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【審類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、前記母材粒子を含有しかつリチウムイオン含有アルカリ性調整剤の添加によりpHが調整されている溶液と、周期律表の3族の元素を含有している「析出反応液」とを混合することにより、溶液中で前記母材粒子の上に前記3族の元素を含む化合物を析出させ、前記母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に前記3族の元素が存在し得るように該3族の元素を付与する正極活物質の製造方法。

【請求項2】

前記溶液は、リチウムイオン含有アルカリ性調整剤の添加によりpHが11～12に調整されている請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項3】

前記リチウムイオン含有アルカリ性調整剤は、水酸化リチウム水溶液である請求項3記載の正極活物質の製造方法。

【請求項4】

前記正極活物質は、 α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_d$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.3$ 、 $a+b+c=1$ 、 $|a-b| \leq 0.03$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.3$ ）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物からなる母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に周期律表の3族の元素が存在している請求項1～3のいずれかに記載の正極活物質の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】正極活物質の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池に用いることのできる正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池等の非水系電解質二次電池は高いエネルギー密度を示し、高電圧であることから小型携帯端末や移動体通信装置などへの電源として広く使用されている。リチウム二次電池の構造としては、充放電に伴いリチウムイオンを放出・吸蔵しうる正極活物質を主要構成成分とする正極と、充放電に伴いリチウムイオンを吸蔵・放出しうる負極と、リチウム塩及び有機溶媒からなる電解質とを備えるものである。

【0003】

現在、リチウム二次電池の正極活物質には、層状構造を有する LiMO_2 (Mは遷移金属元素) で表される組成のリチウム含有遷移金属酸化物、スピネル構造を有する LiM_2O_4 (Mは遷移金属元素) で表される組成のリチウム含有遷移金属酸化物、 LiMPO_4 (Mは遷移金属元素) で表される組成のリチウム含有遷移金属ポリリン酸化合物等が知られている。とりわけ層状構造を有する LiMO_2 型リチウム含有遷移金属酸化物である LiCoO_2 は高いエネルギー密度を示すことから携帯通信機器用のリチウム二次電池用正極活物質材料として広く使用されている。

【0004】

近年、原料コスト低減や特性向上を目的として、 LiCoO_2 に対して、Coの一部をNiやMnで置換した構造のリチウム含有遷移金属酸化物についても広く検討されている。特に、Coの一部をNi及びMnで置換した構造のリチウム含有遷移金属酸化物について、充電時の熱安定性に優れる系が紹介されている(例えば非特許文献1, 2、特許文献1, 3~6参照)。ここに紹介されている化合物が高い熱安定性を示す理由は、3bサイトを占有するCo部位にNiとMnとが均一に分布しているためと説明されている。

【0005】

一方、活物質の表面を異種元素で改質して性能を改善する試みも各種提案されている。特許文献7~10には、活物質の表面をアルミニウムで被覆することで電子伝導度が向上することが記載されている。しかしながら、この方法によれば確かに粒子表面の電子伝導性は向上するものの正極場での電解質の酸化分解を抑制するには不十分であった。

【0006】

また、特許文献2には、In、Mg、Al、Ba、Sr、Ca、Zn、Sn、Bi、Ce、Ybの金属導電層を母材粒子表面に形成した正極材料が記載されている。しかしながら、0価金属を表面に配置すると、サイクル性能が必ずしも良好なものとはならなかった。これは、充放電に伴う活物質粒子の膨張・収縮に対する金属導電層の追従が不十分であるためではないかと推察される。さらに、金属導電層を表面に形成させるには、同文献の実施例記載のように還元雰囲気で行う必要がある、このような還元雰囲気で行うと、正極活物質からの酸素脱離等が起こり活物質の結晶構造の崩れが生じやすく、電池性能を低下させるといった問題点があった。また、特許文献1には、 Li-Mn-Ni-Co 系複合酸化物母材粒子の表面近傍に結晶構造を崩さない程度の微量の異種元素(Al、Mg、Ca、Sr、Y、Yb)をドーピングすることにより、耐熱性や電子伝導性を上げる試みがなされている。しかし、これらの技術を用いても、活物質表面を修飾するには不十分であり、電池性能を充分に向上させることができなかった。なお、特許文献1には、これらのドーピングにより電池性能がどの程度向上するかについては開示されていない。

【非特許文献1】小山(Y.Koyama)、田中(I.Tanaka)、足立(H.Adachi)、牧村(Y.Makimura)、薮内(N.Yabuuchi)、小槻(T.Ohzuku)、「第42回電池討論会予稿集」,(日本),2001年,p.50-51

【非特許文献2】牧村(Y.Makimura)、薮内(N.Yabuuchi)、小槻(T.Ohzuku)、小

山 (Y. Koyama), 「第 42 回電池討論会予稿集」, (日本), 2001 年, p. 52
- 53

【特許文献 1】特開 2003-17052 号公報

【特許文献 2】特開 2000-48820 号公報

【特許文献 3】特開 2002-42813 号公報

【特許文献 4】特開 2003-86183 号公報

【特許文献 5】国際公開第 02/073718 号パンフレット

【特許文献 6】国際公開第 02/086993 号パンフレット

【特許文献 7】特開平 8-102332 号公報

【特許文献 8】特開平 9-171813 号公報

【特許文献 9】特開 2002-151077 号公報

【特許文献 10】特開 2001-256979 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

リチウム二次電池は、充電状態で長時間放置されると、放電性能等電池としての特性を悪化させるという問題があった。特に、充放電を多数回繰り返したリチウム二次電池においては特に顕著に認められた。この原因について本発明者らが解析したところ、特性が悪化したリチウム二次電池では、炭素材料を用いた負極の作動電位領域が上昇していることが見いだされた。このことから、本発明者らは、特性悪化の原因を次のように推察した。即ち、正極にかかる電位によって正極近傍の電解質が分解して炭酸根を主とする分解生成物が発生し、これが負極側に泳動することで負極表面に炭酸根を主とする被膜が生成し、負極インピーダンスを上昇させる。すると、実質的に負極電位が上昇することによって、負極の作動電位領域が高電位側にシフトし、これに伴い、正極の作動電位領域が高電位側にシフトする。このため、正極にはより高電位がかかることになり、上記現象がより加速され、より電池特性を悪化させる。

【0008】

本発明者らは、前記問題点に鑑み、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができる正極活物質およびその製造方法を提供することを目的として鋭意検討を行った。その結果、リチウム遷移金属複合酸化物粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に周期律表の 3 族の元素を付着させることによって、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができることを見出した。高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができる正極活物質をリチウム二次電池の正極に用いることにより、充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上させることができるリチウム二次電池を提供することができる。

【0009】

ところで、3 族元素を付与した正極活物質をリチウム二次電池に用いると、3 族元素を付与する前のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた場合に比べ、正極活物質の単位重量当たりの放電容量は低下する。これは、3 族元素化合物がリチウムの吸蔵放出反応に関与しないものであるため、ある程度の低下は必然である。

【0010】

ところが、本発明者らが 3 族元素を付与した正極活物質の製造方法について種々の条件において鋭意検討を行っていく中で、母材粒子上に 3 族元素を付与する工程の条件を特定のものとしたときに、実に驚くべきことに、前記放電容量の低下が抑制できることを見いだした。

【0011】

すなわち、本発明の目的は、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができる正極活物質を、放電容量の低下を抑えて製造する方法を提供することである。

【0012】

すなわち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構

については推定を含んでおり、その作用機構の正否は本発明を制限するものではない。

【0013】

本発明に係る正極活物質の製造方法は、リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、前記母材粒子を含有しかつリチウムイオン含有アルカリ性調整剤の添加により pH が調整されている溶液と、周期律表の 3 族の元素を含有している「析出反応液」とを混合することにより、溶液中で前記母材粒子の上に前記 3 族の元素を含む化合物を析出させ、前記母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に前記 3 族の元素が存在し得るように該 3 族の元素を付与する正極活物質の製造方法である。

【0014】

また、本発明の製造方法は、前記溶液は、リチウムイオン含有アルカリ性調整剤の添加により pH が 11～12 に調整されていることを特徴としている。

【0015】

また、本発明の製造方法は、前記リチウムイオン含有アルカリ性調整剤は、水酸化リチウム水溶液であることを特徴としている。

【0016】

また、本発明の製造方法は、前記正極活物質は、 α - NaFeO_2 型結晶構造を有し、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_d$ (但し、 $0 \leq x \leq 1.3$ 、 $a+b+c=1$ 、 $|a-b| \leq 0.03$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $1.7 \leq d \leq 2.3$) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物からなる母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に周期律表の 3 族の元素が存在しているものであることを特徴としている。

【0017】

本発明に係る正極活物質は、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の 3 族の元素が存在するもの、即ち、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子からなり、周期律表の 3 族の元素が、該母材粒子の表面に部分的に付着、または該母材粒子の表面全体を被覆するように存在するものである。なお、この場合、該母材粒子の表面への“3 族の元素の付着”により、該付着箇所の母材粒子の表面には電解質が直接接触することが防止される。ここで、母材粒子上に存在させる 3 族元素は、1 種であってもよく、2 種以上を用いても良い。2 種以上の 3 族元素を母材粒子上へ付与する場合、1 種の 3 族元素付与後、別種の 3 族元素を付与する方法を採用してもよく、複数種の 3 族元素を同時に付与してもよい。また、母材粒子上には、3 族元素の他、3 族以外の元素が付与されていることを妨げるものではない。

【0018】

このような構成によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができ、電池に適用することにより充電状態で保存しても電池性能を損なうことなく充放電サイクル性能も向上させることができる正極活物質とすることができる。

【0019】

これは、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の表面に存在する周期律表の 3 族の元素が、該母材粒子が電解質と直接接触させないようにすることにより、該正極活物質が電解質と反応して劣化することを防止しているためと考えられる。またこの際、周期律表の 3 族の元素でなければならない理由については必ずしも明らかではないが、3 族元素は特徴的な f 電子軌道を有する。本発明者らは、3 族元素の形成するカルコゲン化合物の正極場での存在状態が、電解液との反応を抑制する上で特徴を持つと推察している。

【0020】

母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の 3 族の元素を付与する方法としては、リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、該母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の 3 族の元素が存在し得るように該元素を含む化合物を溶液中で析出させる方法を用いることができる。ここで、前記溶液はアルカリ性調整剤を適宜添加して pH を 11～12 に調整することが好ましい。

【0021】

このとき、前記アルカリ性調整剤を、リチウムイオンを含有するものとすることにより、母材粒子上への3族元素付与工程を経ることによる正極活物質の放電容量の低下を効果的に抑制することができる。

【0022】

前記アルカリ性調整剤を、リチウムイオンを含有するものとすることにより、正極活物質の放電容量の低下を抑えることができる原因について、本発明者らは鋭意検討したところ、ナトリウムイオンを含有している従来のアルカリ性調整剤を用いる従来の方法においては、母材表面への3族元素の付与工程の前後において、母材粒子の金属元素組成が変化していることを見いだした。即ち、母材粒子を構成する元素のうち、Mn及びLiの比率が低下する現象が認められた。一方、本発明の製造方法を用いた場合には、前記Mn及びLiの比率が低下していないことがわかった。

【0023】

このことから、リチウムイオンを含有するアルカリ性調整剤を用いることで正極活物質の放電容量の低下が抑えられるメカニズムについては、本発明者らは次のように推察している。即ち、母材表面への3族元素の付与工程において、母材粒子を含有する溶液中においては、母材粒子であるリチウム遷移金属複合酸化物からイオン交換作用によって結晶格子内のリチウムイオンが放出されうるものであると考えられる。そこで、pH調整を目的として添加するアルカリ性調整剤をリチウムイオンを含むものとすることにより、上記イオン交換作用によるリチウムイオンの脱離が抑制できたものと考えられる。従って、正極活物質としての放電容量の低下が抑制されたと考えられる。また、本発明の製造方法を採用することにより、母材を構成するMn元素比の減少についても抑えられたことについてはなお不明な点が多いが、従来方法においてみられたMn元素の脱離は、イオン交換作用による前記リチウムイオンの脱離に伴って引き起こされる現象であったと思われる。

【発明の効果】

【0024】

本発明の製造方法によれば、高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができる正極活物質を、放電容量の低下を抑えて製造する方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に本発明の正極活物質の製造方法について詳しく説明する。

【0026】

〔正極活物質〕

本発明に係る正極活物質は、化学的活性に富む正極活物質と電解質との反応を低減する目的で、リチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、周期律表の3族の元素を存在させた活物質である。

【0027】

ここで、周期律表の3族の元素とは、Sc、Y、ランタノイド元素のLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びアクチノイド元素を意味する。

【0028】

本発明においては、上記3族の元素の中でも、アクチノイド元素以外のものが好ましく、ランタノイド元素がより好ましく、YbまたはGdが特に好ましい。

【0029】

3族の元素は、金属状態(0価)であるよりもカルコゲン化合物であることが好ましい。この場合、電解質の分解を抑制する効果は、3族元素のカルコゲン化合物が有する形態が特徴的であることと関連があるのではないかと推察している。すなわち、母材粒子は充放電に伴って膨張収縮(体積変化)するが、このとき、母材粒子上の3族元素が0価金属であると、膨張収縮に対する追従が必ずしも充分でなく、充放電サイクルの繰り返しによって母材粒子から脱落する虞れがある。これに対し、3族元素がカルコゲン化合物である

場合には、上記追従性を充分にすることができる。

【0030】

さらに、母材粒子上に0価金属を存在させるためには、特許文献2にも記載されているように、不活性ガス等の還元雰囲気中で熱処理を行う必要がある。ところが、還元雰囲気中で熱処理を行うと、母材粒子を構成しているカルコゲン原子が熱処理の過程で脱落し易くなる。例えば、層状岩塩型結晶構造を有する $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 組成で表される母材粒子の場合には、酸素原子が脱落して組成比の崩れを導き、その結果、正極活物質としての特性を著しく低下させる虞がある。これに対し、母材粒子上に存在させる3族元素がカルコゲン化合物である場合には、還元雰囲気中で熱処理を行う必要がないのでこのような問題がない。この点においても、3族元素はカルコゲン化合物であることが好ましい。

【0031】

3族元素のカルコゲン化合物としては、含イオウ化合物および含酸素化合物が好ましく、含酸素化合物であることが最も好ましい。

【0032】

また、母材粒子としては、特に限定されないが、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiNiO_2 構造のNiサイトの一部をMnで固溶置換した Li-Mn-Ni 系複合酸化物やMn及びCoで固溶置換した Li-Mn-Ni-Co 系複合酸化物を用いることが好ましい。

【0033】

母材粒子が、層状岩塩型結晶構造を有するものであって、その組成が $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$) で表されるものである場合においては、 $a/b=1.0$ とすることが好ましい。このようにすることにより、得られる正極活物質が、正極上での電解質との反応を抑制するといった効果を十分に発揮させながらも、繰り返し充放電サイクル性能に特に優れたものとすることができる。この原因については必ずしも明らかではないが、 $a/b=1.0$ とすることにより、3族元素が母材粒子に対して強固に接合し、且つ、充放電に伴う母材粒子の膨張収縮に対する追従性に優れたものとすることができたためと推察している。現実的には、原料仕込み時の誤差等により、 $|a-b|\leq 0.03$ となる。

【0034】

3族元素は、リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に、付与されることが好ましい。この付与は、3族元素を含む溶液からの析出によってなされることが望ましい。

【0035】

溶液からの析出につき、3族元素がYbである場合を例として以下に説明する。

【0036】

まず、母材粒子を反応容器に入れ、イオン交換水を加え、温度を40℃から50℃に保って攪拌する。この時点で液のpHを測っておくことが望ましい。次に、液のpHが11から12になるよう、リチウムイオン含有アルカリ性調整剤を添加する。ここで、液のpHが11未満であると、母材粒子からリチウムが脱離する虞があるので、液のpHは11～12とすることが重要である。少なくとも、先に測った液のpHを下回らないようにすることが重要である。次に、析出反応液であるYb(NO_3)₃の水溶液を加える。この間も、混合液のpHが11から12に保たれるよう、適宜リチウムイオン含有アルカリ性調整剤を添加する。これにより、母材表面にYbの水酸化物が付与される。攪拌後、正極活物質と液体を分離する。

【0037】

リチウムイオン含有アルカリ性調整剤は、リチウムイオンをカチオンとして、なおかつ該物質がアルカリ性を呈するものであれば特に限定されないが、例えば水酸化リチウムや炭酸リチウムを用いることができる。なかでも、水酸化リチウムを用いると、pHの値を上記11～12の範囲に調整することが容易となる点で好ましい。リチウムイオン含有ア

ルカリ性調整剤は、水溶液として用いることが好ましい。

【0038】

得られた正極活物質は、分離後洗浄することによって粒子表面の余分のアルカリ成分が除去される。このとき、洗浄はる液のpHを確認しながら行うのがよい。母材粒子にイオン交換水を加えて攪拌した時点で液が示したpH値を下回らないように前記洗浄を行うことで、正極活物質からのリチウムの脱離を抑制することができる。次に、熱処理により水分を除去する。この熱処理条件は、3族元素化合物と母材との間で構成元素が相互拡散することを防ぐ観点から、母材の製造時に用いた焼成温度よりも低い温度でなされることが好ましい。なかでも、150～700℃で熱処理することが望ましい。

【0039】

3族元素の付着量（＝（酸化物換算した3族元素の重量）／（母材の重量＋酸化物換算した3族元素の重量）×100）は0.05重量％から4重量％であることが望ましい。付着量を0.05重量％以上とすることにより、電池のサイクル特性の改善効果を充分に発揮させることができ、付着量を4重量％以下とすることにより、電池の容量が低下する虞を低減できる。

【0040】

母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に3族の元素が存在していることは、例えばEPMAやTEMによる分析で確認する方法もある。

【0041】

正極活物質は、平均粒子サイズ50μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質は、電池の高出力特性を向上する目的で10μm以下であることが望ましい。

【0042】

上記の正極活物質は、例えば次のような処方でリチウム二次電池用正極に供することができる。

【0043】

〔正極〕

本発明によって得られた正極活物質を用いたリチウム二次電池用正極（以下、単に正極とも称する）は、前記正極活物質を主要構成成分とし、正極活物質を、導電剤および結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。正極活物質の正極に対する含有量は、通常、80重量％～99重量％とされ、好ましくは、85重量％～97重量％とされる。

【0044】

なお、導電剤および結着剤、フィラー、集電体としては、当該技術分野において、自明のものを、自明の処方で用いることができる。

【0045】

〔リチウム二次電池〕

上記正極を備えるリチウム二次電池（以下、単に“電池”ともいう）は、前記正極と、リチウム二次電池用負極（以下、単に“負極”ともいう）と、非水系電解質とを具備し、一般的には、正極と負極との間に、非水系電解質電池用セパレータが設けられる。非水系電解質は、電解質塩が非水溶媒に含有されてなる形態を好適に例示できる。

【0046】

非水系電解質、負極、セパレータとしては、一般にリチウム電池等への使用が提案されている自明のものを、自明の処方で使用可能である。ここで、前記非水系電解質としては、液状電解質（電解液）、ゲル電解質、（無機、有機）固体電解質などを適宜選択して使用可能である。

【0047】

本発明に係るリチウム二次電池は、非水系電解質を、例えば、セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とがセパレータを介して積層された発電要素を巻回して

なる電池においては、非水電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0048】

電池の外装体の材料としては、当該技術分野において、自明のものを、自明の処方で用いることができる。

【実施例】

【0049】

以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではない。

【0050】

(母材粒子の作製)

ドラフトチューブを備えた3リットル密閉型反応槽に水を2.0リットル入れた。さらに $\text{pH}=11.6 \pm 0.1$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。

【0051】

一方、原料溶液である遷移金属元素が溶解している水溶液を調整した。マンガン濃度が 0.44 mol/l 、ニッケル濃度が 0.44 mol/l 、コバルト濃度が 0.879 mol/l 及びヒドラジン濃度が 0.0020 mol/l となるように、硫酸マンガン・5水和物水溶液、硫酸ニッケル・6水和物水溶液、硫酸コバルト・7水和物水溶液及びヒドラジン1水和物水溶液を混合して得た。

【0052】

該原料溶液を 3.17 ml/min の流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、 12 mol/l のアンモニア溶液を 0.22 ml/min の流量で滴下混合した。なお、滴下の開始以降、前記反応槽内溶液の pH が 11.4 ± 0.1 と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が50℃と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、反応槽内の溶液量が3.5リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。

【0053】

前記滴下の開始から60時間経過後、そこから5時間の間に、前記滴下を継続しながら、反応晶析物である Ni-Mn-Co 複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、80℃で一晩乾燥させ、 Ni-Mn-Co 共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

【0054】

得られた Ni-Mn-Co 共沈前駆体粉末を $75 \mu\text{m}$ 未満に篩い分け、水酸化リチウム-水塩粉末を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.0$ となるように秤量し、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 100°C/hr の昇温速度で 850°C まで昇温し、 850°C の温度を15hr保持し、次いで、 100°C/hr の冷却速度で 200°C まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75 \mu\text{m}$ 以下に篩い分けした。エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICP発光分光分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.667}\text{O}_2$ 組成を確認した。このときのBET表面積は $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径(D_{50})は $9.8 \mu\text{m}$ であった。

【0055】

なお、空間群の表記について、本来「 $R\bar{3}m$ 」の数字「3」上にバー(横線)を付して表記すべきところ、本明細書内においては便宜上「 $R3-m$ 」との表記をもって同一の意

味を表すものとした。

【0056】

(母材粒子表面への3族元素の付与)

(実施例1)

上記の焼成および粉碎によって得られたリチウム-マンガン-ニッケル-コバルト複合酸化物粉末からなる母材粒子50gを1リットル反応容器に入れ、そこに全量が500gとなるようイオン交換水を入れ、固形分比率10重量%の懸濁溶液を作製した。

【0057】

一方、 $Gd(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (3.85g)を100mlイオン交換水に溶解した水溶液(以下単に「析出反応液」ともいう)を作製した。ここで、析出反応液中のGd化合物の量(3族元素の量)は、母材粒子の重量との和に対して Gd_2O_3 換算で1.5重量%に相当するようにして決定した。

【0058】

前記懸濁溶液をパドル翼を備えた攪拌棒を用いて450rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒータを用いて懸濁溶液の温度を40℃と一定になるよう制御した。ここで、懸濁溶液のpHは10.8であった。次に、アルカリ性調整剤として10重量%LiOH水溶液を投入することで、懸濁液のpHを 11.0 ± 0.1 に調整した。

【0059】

次に、前記懸濁溶液に前記析出反応液を3ml/minの速度で滴下した。滴下と同期して、懸濁溶液のpHが 11.0 ± 0.1 と一定に保たれるよう、前記アルカリ性調整剤を断続的に投入した。析出反応液の全量を滴下完了後、懸濁溶液の温度を40℃に保持したまま、前記アルカリ性調整剤を投入することにより、懸濁溶液のpHを 12.0 ± 0.1 まで増加させ、この状態で30分保持した。次に、懸濁液をろ過し、ろ液のpHが10.9に下がるまでイオン交換水で洗浄した。ろ過物を110℃で乾燥後、エアー流通下400℃で5時間熱処理した。得られた粉体を75μm未満に篩い分けした。

【0060】

処理後の粉体のBET表面積と平均粒径(D50)の値は処理前母材粒子の値と一致した。エックス線光電子分光法(XPS)により、付与した3族元素の状態分析を行ったところ、143.8eV付近に4dスペクトル線が観測された。これは、別途市販の Gd_2O_3 を用いて測定したスペクトル線と完全に一致した。このことから、付与された3族元素は酸化物の状態で存在していることが示唆された。次に、処理後の粉体の組成をICP発光分光分析によって求めたところ、3族元素化合物は、全母材重量に対して Gd_2O_3 換算で0.6重量%付与されていることがわかった。また、母材の組成は $Li_{1.01}Mn_{0.167}Ni_{0.167}Co_{0.67}O_2$ であることがわかった。エックス線回折測定(XRD)の結果、 Gd_2O_3 に基づく回折線は認められなかった。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与された3族元素は母材中にはドーブされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。このようにして実施例1に係る正極活物質を作製した。

【0061】

(比較例1)

アルカリ性調整剤として10重量%NaOH水溶液を用いたことを除いては、実施例1と同様の材料および処方により母材粒子表面への3族元素の付与を行い、同様に懸濁液をろ過・洗浄し、110℃で乾燥後、エアー流通下400℃で5時間熱処理した。得られた粉体を75μm未満に篩い分けした。

【0062】

処理後の粉体のBET表面積と平均粒径(D50)の値は処理前母材粒子の値と一致した。エックス線光電子分光法(XPS)により、付与した3族元素の状態分析を行ったところ、143.8eV付近に4dスペクトル線が観測された。これは、別途市販の Gd_2O_3 を用いて測定したスペクトル線と完全に一致した。このことから、付与された3族元素は酸化物の状態で存在していることが示唆された。次に、処理後の粉体の組成をICP発光

分光分析によって求めたところ、3族元素化合物は、全母材重量に対して Gd_2O_3 換算で0.6重量%付与されていることがわかった。また、母材の組成は $Li_{0.95}Mn_{0.16}Ni_{0.168}Co_{0.672}O_2$ であることがわかった。エックス線回折測定(XRD)の結果、 Gd_2O_3 に基づく回折線は認められなかった。また、処理前の母材粒子と処理後の粉体との間に格子定数の変動が認められなかったことから、付与された3族元素は母材中にはドーブされず、母材粒子の表面上に存在していると認められた。このようにして比較例1に係る正極活物質を作製した。

【0063】

上記したように、実施例1によって得られた正極活物質は、比較例1によって得られた正極活物質にみられるような Li および Mn 元素の脱落がみられず、3族元素付与処理前の母材の組成比を維持していることがわかった。

【0064】

実施例1及び比較例1の正極活物質を用い、以下に示す手順で、リチウム二次電池用正極を作成した後、負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池を作製し、正極活物質の電気化学的評価を行った。また、参考のために、3族元素付与処理前の母材粒子を正極活物質として用いたものについても同様に作製した。

【0065】

〔リチウム二次電池用正極の作製〕

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比90:5:5の割合で混合し、分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて混練分散し、塗布液を調製した。なお、PVdFは固形分が溶解分散された液を用い、固形重量換算した。該塗布液を厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体に塗布し、正極板を作製した。

【0066】

〔定電圧印加試験〕

正極活物質の、高電位における電解質との反応量を評価するため、負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池を作製した。厚さ40 μm の金属リチウム箔を厚さ10 μm の銅箔集電体に貼付したものを負極板とし、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを70:30の体積比で混合した溶媒に1mol/lの濃度で $LiPF_6$ を溶解したものを電解質として用い、セパレータにはポリアクリレートで表面改質して電解質の保持性を向上したポリプロピレン製の微孔膜を用いた。

【0067】

なお、負極に金属リチウムを用い、実施例1及び比較例1の正極活物質を用いて作製したリチウム二次電池を、それぞれ、本発明電池11及び比較電池11と称した。また、母材粒子を正極活物質に用いた電池を参考電池10と称した。

【0068】

試験に先立ち、これらの電池を20℃において10サイクルの初期充放電を行った。充電条件は、充電電圧4.3V、電流0.1ItA、15時間の定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流0.1ItA、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。

【0069】

10サイクル目の放電容量に基づき、正極活物質の単位重量当たりの放電容量(mAh/g)を算出した。

【0070】

次に、4.3Vの定電圧を最大100時間連続的に印加した。この間、端子間に流れる電流値を記録すると共に、端子間に流れた電気量を回路に接続したクーロンメータを用いて経時的に積算記録した。正極活物質からのリチウムイオンの放出反応に伴う電気量が測定結果に含まれることを避けるため、該放出反応が収斂するまでの試験開始から50時間に至るまでの記録を評価しないこととし、定電圧の印加50時間後から100時間後までの積算電気量を1時間あたりの積算電気量に換算し、正極中の正極活物質重量で除した値をフロート積算電気量($\mu Ah/g$)とした。従って、このように求めたフロート積算電気量は正極活物質と電解質との副反応に伴うものであると考えられ、このフロート積算電

気量の値が小さいものほど正極活物質と電解質との反応が少ないものであるといえる。結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

電池名	正極活物質 単位重量当たりの 放電容量 mAh/g	フロート積算電気量 μ Ah/g
本発明電池 11	145	10.6
比較電池 11	138	11.3
参考電池 10	153	32.7

【0072】

表1に示されているように、実施例1に係る正極活物質の単位体積当たりの放電容量の値(145mAh/g)は、母材粒子表面に電池反応に寄与しない3族元素化合物が付与されたことにより、当然ながら母材粒子の単位体積当たりの放電容量(153mAh/g)よりも低い。ところが、比較例1に係る正極活物質の単位体積当たりの放電容量の値(138mAh/g)はさらに低いものになっている。これは、上記したそれぞれの正極活物質の組成分析結果からも予測されるように、3族元素付与処理時に用いるアルカリ性調整剤に水酸化ナトリウムを用いた場合には、電気化学反応に関与するリチウムイオンの供給源であるリチウム元素が母材粒子から脱離したことにより、正極活物質の放電容量が低下したものと考えられる。

【0073】

ここで注目すべきは、ここで測定された放電容量の値は、リチウム金属を対極としたセルによって得られたものである点である。即ち、充放電サイクル中に対極からリチウムイオンが供給されうる状態にありながらも、比較例1に係る正極活物質は放電容量を回復できなかった点である。このことから、3族元素付与処理時にイオン交換反応的に脱離したリチウム元素の少なくとも一部は、電気化学的な再挿入によっては、充放電反応に供しうるリチウムとして回復し得ない性質を有していると考えられる。この点に鑑みれば、3族元素付与処理時に用いるアルカリ性調整剤にリチウムイオンを含んだものを用いる本発明の重要性が一層理解される。

【0074】

一方、フロート積算電気量の測定結果からわかるように、3族元素を付与した実施例1及び比較例1に係る正極活物質は、共に、3族元素付与処理前の母材粒子に比べ、正極活物質と電解質との反応が顕著に抑制されている。

【0075】

〔負極に炭素材料を用いたリチウム二次電池の作製〕

実施例1及び比較例1の正極活物質を用いて、以下の手順で、設計容量800mAhの、図1に示す、リチウム二次電池10を作製した。

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比90:5:5の割合で混合し、分散媒としてN-メチルピロリドンを加えて混練分散し、塗布液を調製した。なお、PVdFは固形分が溶解分散された液を用い、固形重量換算した。該塗布液を厚さ20 μ mのアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、トータル厚さ100 μ mに調整して20mg/cm²の容量を持つ正極シートを作製した。前記正極シートを幅6

1 mm長さ445 mmの形状に裁断して、シートの末端の正極を除去し、厚さ100 μ m幅3 mmのアルミニウム製正極端子3 Aを超音波溶接により取り付け正極板とした。

【0076】

負極活物質としての炭素材料（人造黒鉛、粒径6 μ m）、結着剤としてのスチレンーブタジエンゴム及び増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を重量比97：2：1の割合で混合し、精製水を用いて混練し塗布液を得た。該塗布液を厚さ10 μ mの銅箔集電体の両面に塗布し、トータル厚さ90 μ mに調整して、12 mg/cm²の負極炭素材料を有する負極シートを作製した。前記負極シートを幅63 mm長さ460 mmの形状に裁断して、シートの末端の負極を除去し、厚さ100 μ m幅3 mmのニッケル負極端子3 Bを抵抗溶接により取り付け負極板とした。

【0077】

前記正極板及び負極板を150℃で12時間減圧乾燥を行った。

【0078】

ポリアクリレートで表面改質し、電解質の保持性を向上したポリプロピレン製の微孔膜をセパレータとし、負極板／セパレータ／正極板の順に積層し、扁平形状に捲回し、発電要素1を得た。

【0079】

外装体2として、ポリエチレンテレフタレート（15 μ m）／アルミニウム箔（50 μ m）／金属接着性ポリプロピレンフィルム（50 μ m）からなる金属樹脂複合フィルムを用い、前記正極端子3A及び負極端子3Bの開放端部が外部露出するように前記発電要素1を収納し、前記金属樹脂複合フィルムの内面同士が向かい合った融着代を注液孔となる部分を除いて気密封止した。

【0080】

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを70：30の体積比で混合した溶媒に1 mol/lの濃度でLiPF₆を溶解し、電解質とした。前記注液孔から電解質を注液後、真空状態で前記注液孔部分を熱封口し、設計容量800 mAhの扁平形のリチウム二次電池10を作製した。

【0081】

本発明者らは、本願出願時においては上記実施例によって得られた正極活物質を用い、負極に炭素材料を用いたリチウム二次電池の繰り返し充放電サイクル性能については試験中であるが、本発明の製造方法により母材粒子中のMn/Ni比を維持することができたことは、電池性能に何らかの好ましい影響を与える可能性が期待される。

【0082】

なお、本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上記した実施の形態若しくは実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

【図面の簡単な説明】

【0083】

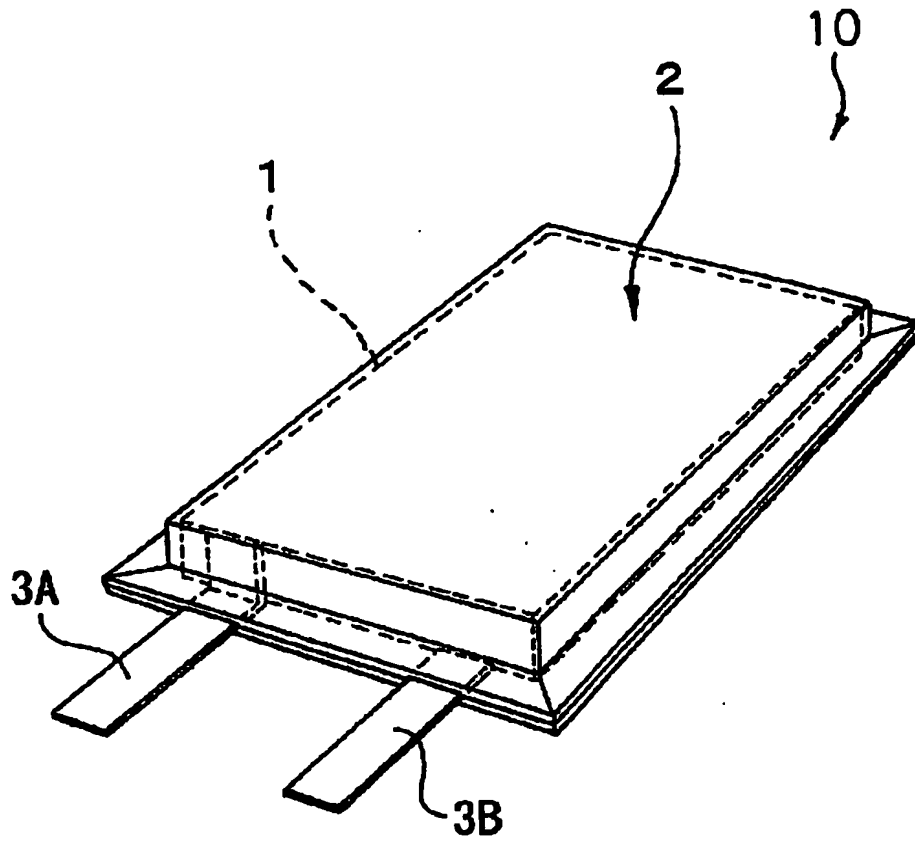
【図1】本発明電池の断面図である。

【符号の説明】

【0084】

- 1 発電要素
- 2 外装体
- 3 A 正極端子
- 3 B 負極端子
- 10 扁平形リチウム二次電池

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 高電位においても正極と電解質との副反応を抑えることができる正極活物質を、放電容量の低下を抑えて製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 リチウムを含有しかつリチウムイオンを吸蔵および放出し得る母材粒子を製造した後に、前記母材粒子を含有しかつリチウムイオン含有アルカリ性調整剤の添加により pH が調整されている溶液と、周期律表の 3 族の元素を含有している「析出反応液」とを混合することにより、溶液中で前記母材粒子の上に前記 3 族の元素を含む化合物を析出させ、前記母材粒子の電解質と接触し得る部分の少なくとも一部の上に前記 3 族の元素が存在し得るように該 3 族の元素を付与する正極活物質の製造方法。

これにより、母材粒子の組成変動が抑制され、放電容量の低下が抑えられる。

【選択図】 なし

特願 2003-330485

ページ : 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006688]

1. 変更年月日

1999年 7月 2日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション